

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-151204

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 21/48

C 0 1 G 56/00

G 2 1 C 3/62

H

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-290148

(22) 出願日 平成6年(1994)11月24日

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72) 発明者 山岸 滋

茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4

日本原子力研究所東海研究所内

(72) 発明者 高橋 良寿

茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4

日本原子力研究所東海研究所内

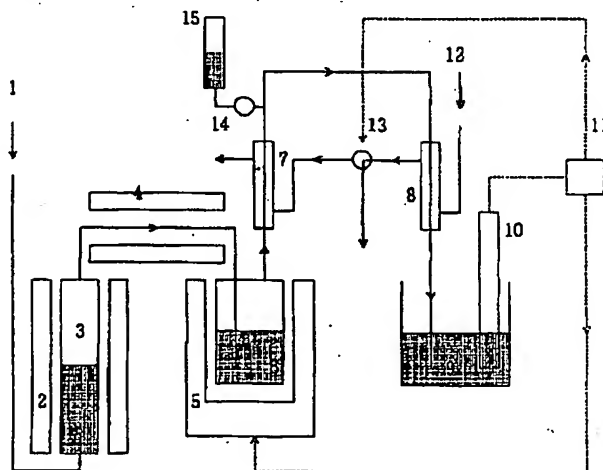
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 亜化学量論的または化学量論的硝酸塩溶液調製方法

(57) 【要約】

【目的】 原子炉用セラミックス燃料粒子等の微小球状セラミックス粒子を調製する場合の出発物質として使用される核燃料物質等の亜化学量論的または化学量論的硝酸塩溶液の調製方法

【構成】 硝酸/金属濃度比（以下、硝酸濃度比と記す）が金属またはその複合陽イオン価数（以下、金属含有陽イオン価数という）に等しい化学量論的金属硝酸塩の溶液または固体、あるいはそれに遊離硝酸が加わった溶液または固体を出発物質として、硝酸濃度比が金属含有陽イオン価数より小さい亜化学量論的硝酸塩または化学量論的硝酸塩の溶液を得るために、出発物質の溶液または固体を水蒸気を含む気流中で加熱しつつ放出される硝酸を既知量のアルカリ溶液中に捕集して目標の放出量に到達した時点で反応を中止することにより、目的とする硝酸濃度比の亜化学量論的または化学量論的硝酸塩溶液を調製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸／金属濃度比（以下、硝酸濃度比と記す）が金属またはその複合陽イオン価数（以下、金属含有陽イオン価数という）に等しい化学量論的金属硝酸塩の溶液または固体、あるいはそれに遊離硝酸が加わった溶液または固体を出発物質として、硝酸濃度比が金属含有陽イオン価数より小さい亜化学量論的金属硝酸塩または化学量論的金属硝酸塩の溶液を得るために、出発物質の溶液または固体を水蒸気を含む気流中で加熱しつつ放出される硝酸を既知量のアルカリ溶液中に捕集して目標の放出量に到達した時点で反応を中止することにより、目的とする硝酸濃度比の亜化学量論的または化学量論的金属硝酸塩溶液を調製する方法。

【請求項2】 加熱温度が190℃以下である請求項1の亜化学量論的または化学量論的金属硝酸塩溶液調製方法。

【請求項3】 反応中止後の被加熱物質を80～99℃に維持した状態で水を加えて固体をすべて溶解することによる請求項1の亜化学量論的または化学量論的金属硝酸塩溶液調製方法。

【請求項4】 硝酸濃度比が金属含有陽イオン価数の75～100%の範囲である請求項1の亜化学量論的または化学量論的金属硝酸塩溶液調製方法。

【請求項5】 該金属がウラン、トリウム、超ウラン元素の群から成る選ばれた1種またはそれ以上の核燃料物質である請求項1の亜化学量論的または化学量論的金属硝酸塩溶液調製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は原子炉用セラミックス燃料粒子等の微小球状セラミックス粒子を調製する場合の出発物質として使用される核燃料物質等の亜化学量論的または化学量論的金属硝酸塩溶液の調製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 原子炉用セラミックス燃料粒子の分野において利用されているゾルゲル法による燃料ゲル粒子の製造工程では、出発物質溶液であるウラン等の燃料金属を含む亜化学量論的金属硝酸塩溶液を調製する場合、金属酸化物粉末を硝酸または化学量論的金属硝酸塩溶液に溶解するか、あるいは化学量論的金属硝酸塩溶液に有機物還元剤を加えて硝酸を分解・除去する方法を採っている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来技術では不可欠の、作業員被曝の増大をもたらす放射性物質である燃料酸化物微粉末の取扱工程、あるいは有機物還元剤を酸化剤である硝酸塩溶液に添加する危険を伴う工程を経ずに、目的の出発物質溶液を調製する方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段とその作用】 本願発明者が

鋭意研究の結果、目的とする課題解決のために採用した手段は次のとおりである。

【0005】 第1は、水蒸気を含む雰囲気中での加熱により、脱硝酸効率を高めたほか、放出ガスの主成分を窒素酸化物よりも硝酸の形にでき、目的の脱硝酸反応の終点を次のようにして正確に自動制御できるようにしたことである。すなわち、図1に例を示すような装置を用いて、担体ガス1をヒータ2で加熱した水3の中に導き水蒸気を含ませ、保温炉4を通して、ヒータ5で加熱した硝酸塩容器6内に導く。これにより放出した硝酸を担体ガスと共に冷却水を流していない冷却器7、続いて冷却水を流している冷却器8を通して硝酸捕集用アルカリ溶液9の中に導く。この溶液中の当初のアルカリ量は放出させるべき硝酸と当量としておく。このアルカリ溶液のpHをpHメータ10につないだ記録調節計11で連続モニターしつつ、放出硝酸とアルカリ溶液との中和反応の終点での急激なpH変化の信号により、ヒータ5による加熱を停止させると同時に、発生硝酸の系外放出を停止させるために冷却器7にも冷却水12を流すための電磁切換弁13の操作を行う。

【0006】 第2は、反応終了後の容器6中の熔融塩状の被加熱物を室温まで冷却し固化させると、その固体の吸湿による体積膨張により容器破損が生ずるので、それを防ぐために水の沸点である100℃以下の高温に維持した状態で手動弁14を開き、水溜15の中水を加えて固体を水溶液に変えた後で冷却することである。

## 【0007】

【実施例】 実施例について本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は実施例によって限定されるものではない。

## 【0008】

【実施例1】 図1の装置の試料（硝酸ウラニル溶液）の加熱ヒータとして油浴を用い、水蒸気発生器の95℃の水の中にアルゴンを50ml/分の速度でバブルさせた（水蒸気＋アルゴン）混合ガスを試料に供給、放出硝酸捕集用炭酸ナトリウム溶液を時々交換しながら放出硝酸量を調べる方法で、試料中の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比の経時変化を調べた。反応前の試料は、U濃度が2.00mol/lで $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比が2.10である遊離硝酸含有硝酸ウラニル溶液60mlである。

【0009】 設定温度160℃の油浴の加熱開始後約80分で試料温度が約110℃になり硝酸の放出が始まり430分までの加熱の結果、 $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比は1.86に達した。（捕集硝酸からの計算値は1.83で誤差の範囲で一致していた）。試料温度は290分以降147℃であった。この間の試料温度と捕集硝酸から計算した試料の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比とを、加熱開始後の時間に対して図2に示している。（図2には、アルゴンガスのみを供給した場合の結果も比較して示している。）

## 【0010】

【実施例2】実施例1と同様の手法で、油浴設定温度のみを195℃に変えて、 $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比の経時変化を調べた。加熱開始後206分後に、 $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比は1.63に達した。(捕集硝酸からの計算値は1.65で誤差の範囲で一致していた)。試料温度は130分以降180℃であった。この間の試料温度と捕集硝酸から計算した試料の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比とを、加熱開始後の時間に対して図3に示している。(図3には、アルゴンガスのみを供給した場合の結果も比較して示している。)

#### 【0011】

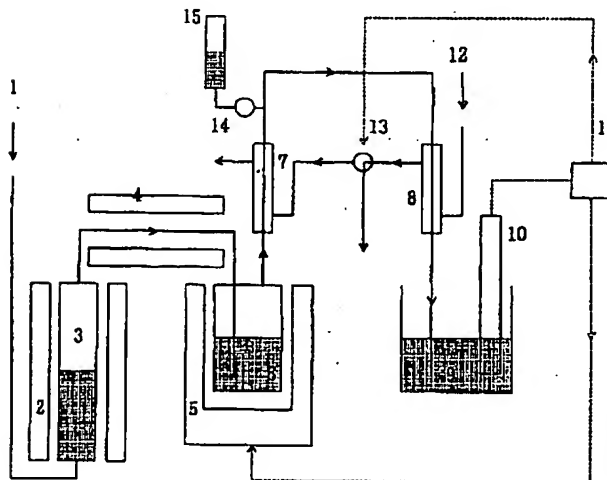
【実施例3】図1に示す装置を用いて、実施例2と同様の加熱前試料、加熱条件を適用し、 $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比の目標値を1.55として実験した。具体的には、放出硝酸捕集用アルカリ溶液には試料の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比の最終値が1.55に達するまでの放出硝酸と当量の炭酸ナトリウムを含ませておき、その溶液のpHが4に達した時に、試料加熱ヒータ5の電源断と冷却器7へ冷却水を供給する電磁切換弁13作動の信号を出すように設定しておいた。

【0012】試料温度は160分以降184℃であった。252分後にpHが設定値以下となり、前記信号を発した。加熱終了後に試料温度が80℃になった時に手動弁14を開いて所定の水を水溜15から試料容器内に供給した。内部の固体をすべて溶解するために最終的には95℃に加熱した。この試料溶液の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比は、目標値と誤差の範囲で一致する1.57であった。

#### 【0013】

【発明の効果】従来の技術では、作業員被曝程度の増大\*30

【図1】



\*を招く放射性微粉末を取り扱う工程、あるいは危険度の高い還元反応工程が必要であった。しかし、本発明の結果、これらの工程を不要としたほか、脱硝酸量が目標どおり制御可能で、かつ、自動化の可能な亜化学量論的または化学量論的硝酸塩溶液の調製方法を実現させた。また、脱硝酸反応を水蒸気中で行うことにより、図2及び3に比較して示すように熱分解によるものより高い効率で進める方法を実現させた。

#### 【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の方法を実施するための装置の一例を示した図である。

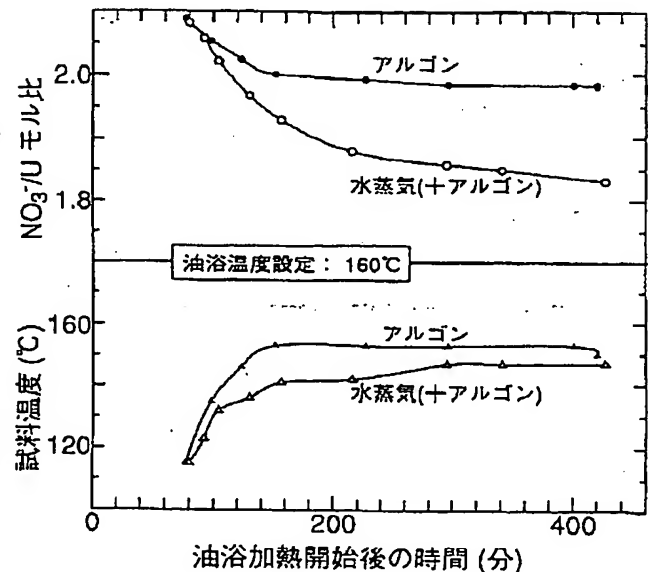
【図2】試料加熱ヒータとして160℃油浴を用いた実施例1の場合の試料温度と試料中の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比の経時変化を、アルゴンガスのみを供給した場合と比較して示したグラフである。

【図3】試料加熱ヒータとして195℃油浴を用いた実施例2の場合の試料温度と試料中の $\text{NO}_3^-/\text{U}$ モル比の経時変化を、アルゴンガスのみを供給した場合と比較して示したグラフである。

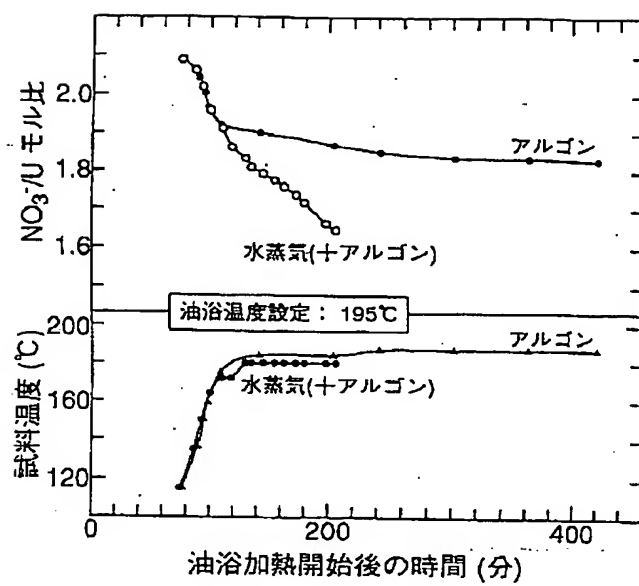
20 【符号の説明】

1: 担体ガス	2: ヒータ	3: 水蒸気発生器
4: 保温炉	5: ヒータ	6: 硝酸塩容器
7: 冷却器	8: 冷却器	9: アルカリ溶液
10: pHメータ	11: 記録調節計	12: 冷却水
13: 電磁切換弁	14: 手動弁	15: 水溜

【図2】



【図3】



**-PARTIAL TRANSLATION-**

Unexamined Patent Application Publication No. H8-151204(1996)  
Publication Date: June 11, 1996  
Application No. H6-290148  
Application Date: November 24, 1994

Inventors: Shigeru Yamagishi and Yoshihisa Takahashi  
Applicant: Japan Atomic Energy Agency

Title of the Invention: Method for Preparing Sub-stoichiometric or Stoichiometric Nitrate Solution

[CLAIMS]

1. A method for preparing a sub-stoichiometric or stoichiometric nitrate solution, comprising providing as a starting material a solution or solids of a stoichiometric metal salt of nitric acid wherein a ratio of a concentration of the nitric acid to a concentration of the metal, which will be called "nitric acid concentration ratio" hereinafter, is equal to a valence number of the metal or a cationic complex thereof, which will be called "metal-containing cationic valence number" hereinafter, optionally including liberated nitric acid; heating the solution or the solids, the starting material, in an air stream including water vapor, in order to obtain a sub-stoichiometric or stoichiometric nitrate solution wherein the nitric acid concentration ratio is smaller than the metal-containing cationic valence number; capturing released nitric acid in an alkaline solution of a known amount; terminating the reaction when an intended amount of nitric acid is released.
2. The method according to claim 1, wherein the heating is carried out at a temperature of 190°C or lower.
3. A method according to claim 1, further comprising adding water to the heated material after the termination of the heating while the heated material is being kept at a temperature from 80 to 99°C to dissolve all the solids in the water.
4. The method according to claim 1, wherein the nitric acid concentration ratio is from 75 to 100% of the metal-containing cationic

valence number.

5. The method according to claim 1, wherein the metal is at least one nuclear fuel substance selected from the group consisting of uranium, thorium, and transuranic elements.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field]

The present invention relates to a method for preparing a sub-stoichiometric or stoichiometric nitrate solution of a nuclear fuel substance or the like, which is used as a starting material for preparing fine spherical ceramic particles such as ceramic nuclear fuel particles for nuclear reactors.

[0002]

[Background Art]

When a sub-stoichiometric nitrate solution of a nuclear fuel metal such as uranium, which is a starting material solution, is prepared in a process of producing nuclear fuel gel particles by the sol-gel method that is commonly employed in the field of ceramic nuclear fuel particles for nuclear reactors, a conventional typical method of the preparation is comprised of dissolving a metal oxide powder in nitric acid or a stoichiometric metal nitrate solution, or adding an organic reducing agent to a stoichiometric nitrate solution to decompose the nitric acid and remove it.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

The objective of the present invention is to provide a method for preparing the intended starting material solution which includes neither the step of handling fine powder of a nuclear fuel oxide, a radioactive substance, which step is inevitable but may expose workers to radiation, nor the dangerous step of adding an organic reducing agent to a nitrate solution, which is an oxidizing agent, to decompose the nitric acid and remove it.

[0004]

[Means to Solve the Problems]

As a result of intensive study by the inventors of the present application, they employ the following means to solve the aforementioned problems.

[0005]

Firstly, the efficiency of removing nitric acid is increased by a heating in an atmosphere including water vapor. Also, the main component of the released gas is in the form of a nitric acid, rather than  $\text{NO}_x$ , which makes it possible to automatically and accurately control the termination of the key reaction of removing nitric acid. Specifically, in such an apparatus as the one shown in Figure 1, carrier gas 1 is introduced into water 3 that is heated by a heater 2 so that the carrier gas includes water vapor. The carrier gas including water vapor is sent through a heat-insulating furnace 4 to a nitrate-containing vessel 6 that is heated by a heater 5 and introduced into the vessel. Then, released nitric acid, together with the carrier gas, is allowed to pass through a first cooler 7 through which a coolant does not flow, and then to pass through a second cooler 8 with a coolant flowing through it. Then the nitric acid and the carrier gas are introduced into an alkaline solution 9 to capture nitric acid. The initial amount of the alkali is equivalent to the amount of the nitric acid to be released. The apparatus employs a recording adjuster 11, connected to a pH meter 10, to continuously monitor the pH value of this alkaline solution. Once the recording adjuster detects a signal indicating a rapid change in the pH value due to the termination of the neutralizing reaction between the released nitric acid and the alkali, the adjuster stops heating by the heater 5, and simultaneously operates an electronic switching valve 13 to allow a coolant 12 to flow through the first cooler 7 in order to cease discharging the released nitric acid to the outside of the system.

[0008]

[Working Example 1]

An oil bath was employed as a heater for a sample, or a uranyl nitrate solution, fed to the apparatus shown in Figure 1. Argon gas was blown into water of  $95^\circ\text{C}$  contained in a water vapor producer at a flow rate of 50 mL/min. so as to form bubbles. A mixture of water vapor and argon gas thus obtained was supplied to the sample. The amount of the released nitric acid was measured while a sodium carbonate solution for capturing the released nitric acid was sometimes exchanged for a new one, and the change with time in the molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U in the sample was observed. The sample before being subjected to the reaction was 60 mL of a uranyl nitrate solution including liberated nitric acid with a molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U of 2.0 and a uranium content

of 2.00 mol/L.

[0009]

After 80 minutes from the beginning of the heating in the oil bath whose temperature was set to 160°C, the temperature of the sample reached 110°C, and the release of nitric acid began. After 430 minutes heating, the molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U reached 1.86. The value of the ratio calculated from the captured nitric acid was 1.83, which was considered to be the same as the measured value with an acceptable error. The temperature of the sample was kept at 147°C after a lapse of 289 minutes. Values of the molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U, calculated from the temperature of the sample and the amount of captured nitric acid, are plotted on a graph with a lapse of time from the beginning of the heating as abscissa in Figure 2. For the purpose of comparison, Figure 2 also shows curves obtained from values of the molar ratio when only argon gas was supplied.

[0010]

[Working Example 2]

Variations with time in the molar ratio of  $\text{NO}_3^-/\text{U}$  were examined with the same method as in Working Example 1, except that the temperature of the oil bath was set to 195°C. After 206 minutes heating, the molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U reached 1.63. The value of the ratio calculated from the captured nitric acid was 1.65, which was considered to be the same as the measured value with an acceptable error. The temperature of the sample was kept at 180°C after a lapse of 130 minutes. Values of the molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U, calculated from the temperature of the sample and the amount of captured nitric acid, are plotted on a graph with a lapse of time from the beginning of the heating as abscissa in Figure 3. For the purpose of comparison, Figure 3 also shows curves obtained from values of the molar ratio when only argon gas was supplied.

[0011]

[Working Example 3]

An experiment was carried out using the same sample as a starting material under the same heating conditions as those in Working Example 2. The target value of the molar ratio of  $\text{NO}_3^-/\text{U}$  was 1.55. In more detail, sodium carbonate, in an amount equivalent to the amount of nitric acid which would be released until the value of  $\text{NO}_3^-/\text{U}$  reached 1.55, was included in an alkaline solution for capturing released nitric acid. The recording adjuster was programmed to output a signal which orders the heater 5 to switch off and the electronic switching valve

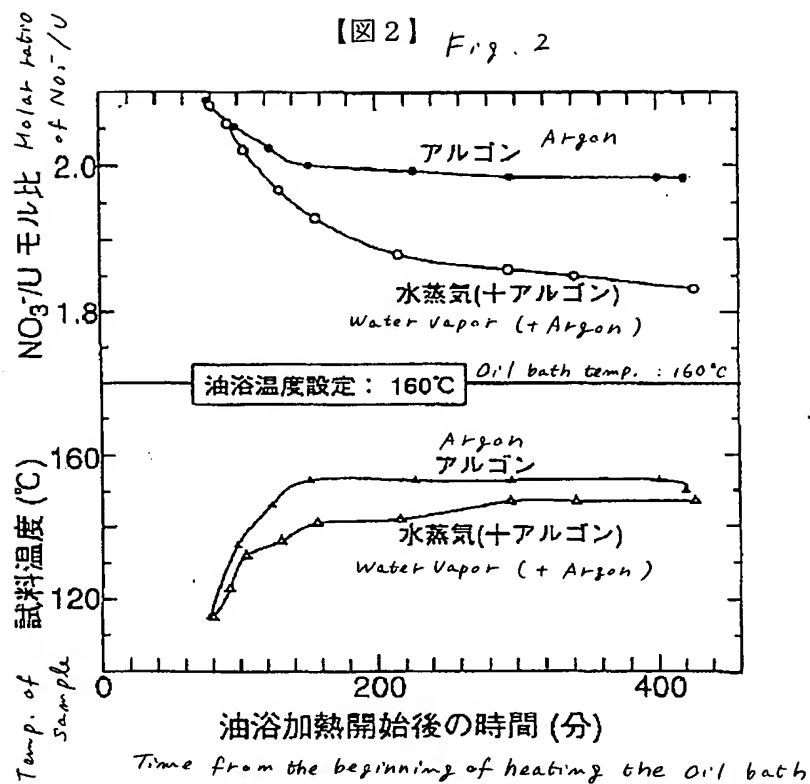


13 to supply a coolant to the first cooler 7 when the pH value of the alkaline solution reaches 4.

[0012]

The temperature of the sample was kept at 184°C after a lapse of 160 minutes. After 252 minutes heating, the molar ratio of  $\text{NO}_3^-$  to U fell below the target value. A manually operated valve 14 was opened, which supplied a predetermined amount of water from a water container 15 to the vessel in which the sample is placed when the temperature of the sample decreased to 80°C after the termination of the heating. The vessel was finally heated to 95°C, so that all the solids therein would be dissolved. The resultant sample solution had a molar ratio of  $\text{NO}_3^-/\text{U}$  of 1.67, which was considered to be the same as the target value with an acceptable error.

【図2】 Fig. 2



【図3】 Fig. 3

